

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-128865

(P2002-128865A)

(43)公開日 平成14年5月9日(2002.5.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル*(参考)
C 0 8 G 59/42		C 0 8 G 59/42	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/027	5 1 5	G 0 3 F 7/027	5 1 5 4 J 0 3 6
H 0 5 K 3/28		H 0 5 K 3/28	D 5 E 3 1 4
3/46		3/46	T 5 E 3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願2000-331658(P2000-331658)

(22)出願日 平成12年10月31日(2000. 10. 31)

(71)出願人 000187068

昭和高分子株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

(72)発明者 大谷 和男

埼玉県熊谷市久保島673-8

(72)発明者 斎藤 健

群馬県伊勢崎市長沼町602-18

(74)代理人 100057874

弁理士 曾我 道照 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 アルカリ現像性に優れ、且つ硬化後の塗膜が、可撓性、密着性、無電解金メッキ耐性、耐PCT性等に優れる光硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) フェノール樹脂(a)の水酸基に、分子中にラジカル重合性不飽和基とエポキシ基を有する化合物(b)及び分子中にアルコール性水酸基とエポキシ基を有する化合物(c)を反応させた反応物I中の水酸基に、更に飽和及び／または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させた硬化性樹脂X、または更に、これに更に(b)を反応させた硬化性樹脂Y、(B)ラジカル重合性不飽和化合物の重合体またはこれに種々の官能基を有する化合物を共重合させた共重合体、または更にこの重合体に(d)を反応させた重合体、(C)エポキシ樹脂、(D)光重合開始剤、及び(E)希釈剤としての、重合性不飽和化合物及び／または溶剤からなる感光性樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) フェノール樹脂(a)の水酸基に、分子中にラジカル重合性不飽和基とエポキシ基を有する化合物(b)及び分子中にアルコール性水酸基とエポキシ基を有する化合物(c)を反応させて得られる反応物(「反応物I」という)中の水酸基に、更に飽和及び/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる硬化性樹脂X、(B) 1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物の重合体または更にその重合体に飽和及び/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体B1、(C) エポキシ樹脂、(D) 光重合開始剤、及び(E) 希釈剤としての、重合性不飽和化合物及び/または溶剤からなる組成の感光性脂組成物。

【請求項2】 (A) フェノール樹脂(a)の水酸基に、分子中にラジカル重合性不飽和基とエポキシ基を有する化合物(b)及び分子中にアルコール性水酸基とエポキシ基を有する化合物(c)を反応させて得られる反応物I中の水酸基に、更に飽和及び/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる反応物(「反応物II」という)のカルボキシル基1当量に対し、分子中にラジカル重合性不飽和基とエポキシ基を有する化合物(b)を0.1~0.7モルとなる割合で反応させて得られる硬化性樹脂Y、(B) 1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物の重合体または更にその重合体に飽和及び/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体B1、(C) エポキシ樹脂、(D) 光重合開始剤、及び(E) 希釈剤としての、重合性不飽和化合物及び/または溶剤からなる組成の感光性脂組成物。

【請求項3】 (A) 請求項1または2に記載の、硬化性樹脂X及び/またはY、(B) 1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物及び1種類以上のエポキシ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合させ、さらに共重合物中のエポキシ基に反応可能な不飽和一塩基酸及び/またはアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合物中のエポキシ基に対して5~100%付加した重合体、または更にこの重合体に飽和及び/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体B2、(C) エポキシ樹脂、(D) 光重合開始剤、及び(E) 希釈剤としての、重合性不飽和化合物及び/または溶剤からなる組成の感光性脂組成物。

【請求項4】 (A) 請求項1または2に記載の、硬化性樹脂X及び/またはY、(B) 1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物及び1種類以上の不飽和一塩基酸及び/またはアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合させ、さらに共重合物中のカルボキシル基及び/またはアミノ基に反応可能なエポキシ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合物中のカルボキシル基及び/またはアミノ基に対して5~100%付加した重合体、または更にこの重合体に飽和及び/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体B

3、(C) エポキシ樹脂、(D) 光重合開始剤、及び(E) 希釈剤としての、重合性不飽和化合物及び/または溶剤からなる組成の感光性脂組成物。

【請求項5】 (A) 請求項1または2に記載の、硬化性樹脂X及び/またはY、(B) 1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物及び1種類以上の水酸基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合させ、さらに共重合物中の水酸基及び/またはアミノ基に反応可能なイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合物中の水酸基及び/またはアミノ基に対して5~100%付加した重合体、または更にこの重合体に飽和及び/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体B4、(C) エポキシ樹脂、(D) 光重合開始剤、及び(E) 希釈剤としての、重合性不飽和化合物及び/または溶剤からなる組成の感光性脂組成物。

【請求項6】 硬化性樹脂XまたはYにおいて、フェノール樹脂(a)のフェノール性水酸基1当量に対して、化合物(b)及び化合物(c)を全体で0.8~1.2モル反応させ、且つ化合物(c)を0.05~0.5モルとなる割合で反応させることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項7】 硬化性樹脂XまたはYにおいて、反応物I中の水酸基1当量に対し、飽和及び/または不飽和多塩基酸無水物(d)を0.05~0.7モルとなる割合で反応させることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化性樹脂及び感光性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、プリント配線板ソルダーレジスト、高密度多層板層間絶縁膜、半導体パッケージ用ソルダーレジスト等の電子材料分野に用いられる感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プリント配線板製造における永久マスクレジストは、熱あるいは紫外線硬化型レジストインキをスクリーン印刷する方法で製造されてきたが、現在は生産性の面からアルカリ現像型の液状ソルダーフォトリソレジストへと移行している。例えば、特公平1-54390号公報には、ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物に、飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる光硬化性樹脂、光重合開始剤、希釈剤及び、エポキシ化合物からなる弱アルカリ水溶液で現像可能な液状レジストインキ組成物が提案され、現在主流となっている。

【0003】しかしながら、近年、電子機器の小型化、軽量化、高性能化に伴い、半導体の高密度実装のために、半導体パッケージの小型化、多ピン化が実用化され、量産化が進んでいる。例えば、BGA(ボールグリ

ッドアレイ)、CSP(チップサイズパッケージ)等の半導体パッケージにおいては、高信頼性の点から、特に長期信頼性試験である、加圧下での水蒸気に対するパッケージの樹脂被膜の耐性の程度を示す、いわゆる耐PCT性(プレッシャークーラー)が必要である。しかし、このような厳しい条件下において、従来の液状感光性レジストは数時間~数十時間程度しか持たないのが現状である。更に、半導体パッケージの実装方法は、パッケージ全体を赤外線で加熱し、半田をリフローして固定するので、特公平1-54390号公報のような従来のソルダーレジストと塗膜の場合には熱衝撃で塗膜にクラックが発生したり、基盤から剥離してしまうという、いわゆる耐リフロー性の低下があり、その改善が求められている。

【0004】これらの問題点を解決するには、 T_g を大きく低下させずに塗膜の伸びを大きくする必要があり、そのためパッケージに使用する樹脂のエポキシアクリレートの骨格の検討やエポキシアクリレート合成時に導入する不飽和一塩基酸の一部を飽和一塩基酸等に置き換えて架橋密度を調整する方法が検討されてきたが、十分ではなく、最近ではゴム成分を導入するという提案がなされている。例えば、特開平8-134331公報にはゴム変性エポキシアクリレート等に酸無水物付加させた反応物をベースポリマーとしたアルカリ現像可能な液状ソルダーレジストが開示されている。しかしながら、上記組成物で得られるソルダーレジスト膜は、可撓性の向上が見られるが、ポリブタジエン骨格を主鎖に含んでおり、内部オレフィン結合由来の空気酸化を受けやすく、可撓性、耐PCT性等のような物性の長期信頼性に欠けること、分散ポリブタジエン粒子径がミクロンオーダーであることから基材に対する密着性に欠けるという欠点を有していた。特開平9-40751公報には、アクリルゴム分散・エポキシ樹脂と多塩基酸無水物変成したエポキシアクリレートとをベースポリマーとしたアルカリ現像可能な液状ソルダーレジストが開示されている。上記の特開平8-134331公報記載の技術と比較して、分散アクリルゴム粒子径がサブミクロンであり、基材に対する密着性や可撓性が向上している。しかし、アクリルゴム分散・エポキシ樹脂の場合には、それを合成する際に乳化工程で乳化剤が混入し、レジストインキとして使用する際のエポキシ樹脂、光重合開始剤、希釈剤、フィラー等の配合練と工程で発泡が著しいという欠点を有していた。半導体パッケージ用ソルダーレジストにおいて、希アルカリ水溶液での現像に優れ、更に可撓性、耐熱性、耐PCT性に優れた液状レジストインキ組成物は完成されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、プリント配線板のソルダーレジストに使用する、希アルカリでの現像性に優れ、且つ硬化後の塗膜

が、可撓性、耐熱性、耐水性、密着性、半田耐熱性、無電解金メッキ耐性及び耐PCT性に優れた光硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの従来の技術課題を解決するために、フェノール樹脂を骨格とし、これに種々の官能基を導入した硬化性樹脂と、ラジカル重合性不飽和化合物またはこれと種々の官能基を有する不飽和化合物との共重合体を含む組成物がこれらの課題を解決するものであることを見出し、本発明を完成した。

【0007】即ち、本発明は、(A)フェノール樹脂

(a)の水酸基に、分子中にラジカル重合性不飽和基とエポキシ基を有する化合物(b)及び分子中にアルコール性水酸基とエポキシ基を有する化合物(c)を反応させて得られる反応物(以下「反応物I」という)中の水酸基に、更に飽和及び/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる硬化性樹脂X、(B)1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物の重合体または更にその重合体に飽和及び/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体B1、(C)エポキシ樹脂、(D)光重合開始剤、及び(E)希釈剤としての重合性不飽和化合物及び/または溶剤からなる組成の感光性樹脂組成物である。

【0008】また、本発明は、(A)フェノール樹脂

(a)の水酸基に、分子中にラジカル重合性不飽和基とエポキシ基を有する化合物(b)及び分子中にアルコール性水酸基とエポキシ基を有する化合物(c)を反応させて得られる反応物(以下「反応物I」という)中の水酸基に、更に飽和及び/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる反応物(以下「反応物II」という)のカルボキシル基1当量に対し、分子中にラジカル重合性不飽和基とエポキシ基を有する化合物(b)を0.1~0.7モルとなる割合で反応させて得られる硬化性樹脂Y、(B)1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物の重合体または更にその重合体に飽和及び/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体B1、(C)エポキシ樹脂、(D)光重合開始剤、及び(E)希釈剤としての重合性不飽和化合物及び/または溶剤からなる組成の感光性樹脂組成物である。

【0009】また、本発明は、(A)上記のようにして得られた硬化性樹脂X及び/またはY、(B)1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物及び1種類以上のエポキシ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合させ、さらに共重合物中のエポキシ基に反応可能な不飽和一塩基酸及び/またはアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合物中のエポキシ基に対して5~100%付加した重合体、または更にその重合体に飽和及び/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体B2、(C)エポキシ樹脂、(D)光重合

開始剤、及び(E)希釈剤としての重合性不飽和化合物及び／または溶剤からなる組成の感光性脂組成物である。

【0010】また、本発明は、(A)上記のようにして得られた硬化性樹脂X及び／またはY、(B)1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物及び1種類以上の不飽和一塩基酸及び／またはアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合させ、さらに共重合物中のカルボキシル基及び／またはアミノ基に反応可能なエポキシ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合物中のカルボキシル基及び／またはアミノ基に対して5～100%付加した重合体、または更にその重合体に飽和及び／または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体B3、(C)エポキシ樹脂、(D)光重合開始剤、及び(E)希釈剤としての重合性不飽和化合物及び／または溶剤からなる組成の感光性脂組成物である。

【0011】また、本発明は、(A)上記のようにして得られた硬化性樹脂X及び／またはY、(B)1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物及び1種類以上の水酸基を有するラジカル重合性不飽和化合物及び／またはアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合させ、さらに共重合物中の水酸基及び／またはアミノ基に反応可能なイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合物中の水酸基及び／またはアミノ基に対して5～100%を付加した重合体、または更にその重合体に飽和及び／または不飽和多塩基酸無水物

(d)を反応させて得られる重合体B4、(C)エポキシ樹脂、(D)光重合開始剤、及び(E)希釈剤としての重合性不飽和化合物及び／または溶剤からなる組成の感光性脂組成物である。

【0012】また、本発明は、前記の硬化性樹脂XまたはYにおいて、フェノール樹脂(a)のフェノール性水酸基1当量に対して、化合物(b)及び化合物(c)を全体で0.8～1.2モル反応させ、且つ化合物(c)を0.05～0.5モルとなる割合で反応させて得られる感光性樹脂組成物である。また、本発明は、前記の硬化性樹脂XまたはYにおいて、反応物I中の水酸基1当量に対し、飽和及び／または不飽和多塩基酸無水物

(d)を0.05～0.7モルとなる割合で反応させて得られる感光性樹脂組成物である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明で硬化性樹脂XまたはYに使用する、フェノール樹脂(a)は、レゾール系、ノボラック系、クレゾール系等の全てのフェノール樹脂を指す。また、多官能フェノール化合物をエポキシ化合物で変性したタイプやブタジエン(共)重合体にフェノール類を付加させたフェノール類付加ブタジエン(共)重合体、フェノール類とジシクロペンタジエンとの重合樹脂などを挙げるこ

が出来る。

【0014】本発明で硬化性樹脂XまたはYに使用する、分子中にラジカル重合性不飽和基とエポキシ基を有する化合物(b)は公知のものを使用することができる。その代表的なものとしては、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル、商品名：デナコールEX-145(ナガセ化成(株)製)、商品名：サイクロマーA200、M100(ダイセル化学工業(株)製)のような脂環式エポキシ基を有する(メタ)アクリレート等が挙げられる。特に原料が安価であることからグリシジルメタクリレートが好ましい。

【0015】本発明で硬化性樹脂XまたはYに使用する、分子中にアルコール性水酸基とエポキシ基を有する化合物(c)は公知のものを使用することができ、例えばグリシドール等が挙げられる。アルコール性水酸基とエポキシ基を有する化合物であればよい。硬化性樹脂XまたはYにおいて、化合物(b)及び化合物(c)の反応量は、フェノール樹脂(a)のフェノール性水酸基1当量に対して、化合物(b)及び(c)を全体で0.8～1.2モル反応させ、且つ化合物(c)を0.05～0.5モルとなる割合で反応させることが望ましい。この際、化合物(c)の反応量が0.5モル%を越えると樹脂の耐水性が低下し、耐PCT性に問題を生じるため好ましくない。

【0016】硬化性樹脂XまたはYにおいて、フェノール樹脂と化合物(b)及び(c)の反応時に溶剤を使用する。使用する溶剤としては公知のものが使用でき、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等のエステル類、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤等の有機溶剤類を挙げることが出来る。また、カルビトール(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシヌレートトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどの反応性単量体類を使用することも可能である。

【0017】また、フェノール樹脂と化合物(b)及び(c)の反応を促進するために触媒を用いることが好ましく、この場合エポキシ基とフェノール性水酸基との反応触媒としては公知のものが使用できる。例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエ

チルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチピン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等を挙げることができる。該触媒の使用量は反応原料混合物に対して、好ましくは0.01から1重量%である。反応温度は、好ましくは60～150℃である。また、反応時間は、好ましくは5～60時間である。このようにして、反応物Iを得ることが出来る。

【0018】硬化性樹脂XまたはYにおいては、このようにして得た反応物Iの水酸基に、更に飽和または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させる。このような飽和または不飽和多塩基酸無水物(d)としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水クロレンド酸等の2塩基酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ビスフェニルテトラカルボン酸無水物等の多塩基酸無水物が挙げられ、特にテトラヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸の使用が好ましい。

【0019】硬化性樹脂Xの場合には、前記反応物I中の水酸基1当量に対して飽和または不飽和多塩基酸無水物(d)を0.05～0.7モルとなる割合で反応させることによって硬化性樹脂Xが得られる。硬化性樹脂Yの場合には、前記反応物I中の水酸基1当量に対して飽和または不飽和多塩基酸無水物(d)を0.05～0.7モルとなる割合で反応させ、更に、この酸無水物

(d)を反応させた反応物II中のカルボキシル基1当量に対し、分子中にラジカル重合性不飽和基とエポキシ基を有する化合物(b)を0.1～0.7モルとなる割合で反応させることによって硬化性樹脂Yが得られる。このようにして得られた本発明の硬化性樹脂Xは、フェノール樹脂(a)を骨格とし、このフェノールの水酸基に、化合物(b)と(c)が反応して枝状に付加し(反応物I)、この反応物Iの化合物(c)に由来する側鎖末端の一級のアルコール性水酸基の一部に更に飽和または不飽和多塩基酸無水物(d)が反応して、その末端にカルボキシル基を有する構造の重合体樹脂である。また、本発明の硬化性樹脂Yは、上記の末端にカルボキシル基を有する構造の重合体樹脂に、その末端カルボキシル基1当量に対して更に0.1～0.7モルの割合で化合物(b)を反応させて得られる重合体樹脂である。

【0020】一般的に、飽和または不飽和多塩基酸無水物(d)の反応量は、反応物I中の水酸基1当量に対して0.05～0.7モル、好ましくは0.2～0.6モルである。飽和または不飽和多塩基酸無水物(d)の反応量が0.05モル以下であると、酸性基の割合が少な

いためアルカリに対する溶解性が悪く、十分なアルカリ現像性が得られず、反応量が0.7モルを超えると、硬化塗膜の耐PCT性、電気特性が低下してしまう。また、本発明の硬化性樹脂XまたはYにおいては、飽和または不飽和多塩基酸無水物(d)は、化合物(c)の一級の水酸基に優先的に付加し、カルボキシル基の位置が分子の末端に配置するので比較的低い酸価でも優れたアルカリ現像性を発揮する。飽和または不飽和多塩基酸無水物(d)のモル数が化合物(c)の水酸基のモル数以下でも十分なアルカリ現像性を示す。反応物Iと飽和または不飽和多塩基酸無水物(d)の反応温度は150℃以下で、80～140℃が好ましく、反応時間は、1～10時間である。

【0021】また、硬化性樹脂Yの場合には、さらに高感度化のために酸無水物付加後の反応物IIのカルボキシル基の一部に更に分子中にラジカル重合性不飽和基とエポキシ基を有する化合物(b)を反応させて感度アップさせるものである。ソルダーレジストインキを塗布後乾燥して希アルカリで現像可能な時間(現像管理幅)を十分に確保する場合には、水溶性モノエポキシ化合物を反応させることが特に有効である。水溶性モノエポキシ化合物としては、例えば坂本薬品工業(株)製、SY-GTA80等が挙げられる。

【0022】硬化性樹脂Xのカルボキシル基に、分子中にラジカル重合性不飽和基とエポキシ基を有する化合物(b)を反応させる場合は、前述のエポキシ基とフェノール性水酸基との反応と同様の条件で行う。分子中にラジカル重合性不飽和基とエポキシ基を有する化合物

(b)の導入量は、硬化性樹脂Xのカルボキシル基1当量に対し0.1～0.7モルとなる割合、好ましくは0.2～0.5モルとなる割合で反応させることが望ましい。分子中にラジカル重合性不飽和基とエポキシ基を有する化合物(b)の導入量が0.1モルよりも少ない場合は高感度化が出来ず、0.7モルよりも多い場合は希アルカリ現像性が低下する。

【0023】本発明の組成物に含まれる硬化性樹脂XまたはYの量は、感光性樹脂組成物中10～80重量%が好ましく、特に15～60重量%が好ましい。

【0024】次に、本発明の感光性樹脂組成物における(B)成分について説明する。まず、(B)成分の重合体として、1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物の重合体、またはこれに更に飽和及び/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体B1である。

【0025】この重合体B1に使用するラジカル重合性不飽和化合物としては、公知のものが使用でき特に制限されるものではない。その具体例としては、スチレン、スチレンの α -, o-, m-, p-アルキル、ニトロ、シアノ、アミド、エステル誘導体、ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、イソプレン、クロロプレンなど

のジエン類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸-*i*-プロピル、(メタ)アクリル酸-*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸-*sec*-ブチル、(メタ)アクリル酸-*tert*-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ネオペンチル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボロニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸プロパギル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ナフチル、(メタ)アクリル酸アントラセニル、(メタ)アクリル酸アントラニニル、(メタ)アクリル酸ピペロニル、(メタ)アクリル酸サリチル、(メタ)アクリル酸フリル、(メタ)アクリル酸フルフリル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフリル、(メタ)アクリル酸ピラニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェネチル、(メタ)アクリル酸クレジル、(メタ)アクリル酸-1, 1, 1-トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロ-*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸パーフルオロ-*i*-プロピル、(メタ)アクリル酸トリフェニルメチル、(メタ)アクリル酸クミル、(メタ)アクリル酸-3-(*N*, *N*-ジメチルアミノ)プロピル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピルなどの(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸*N*, *N*-ジメチルアミド、(メタ)アクリル酸*N*, *N*-ジエチルアミド、(メタ)アクリル酸*N*, *N*-ジプロピルアミド、(メタ)アクリル酸*N*, *N*-ジ-*i*-プロピルアミド、(メタ)アクリル酸アントラセニルアミドなどの(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸アニリド、(メタ)アクリロイルニトリル、アクロレイン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、*N*-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニルなどのビニル化合物、シトラコン酸ジエチル、マレイ酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどの不飽和ジカルボン酸ジエステル、*N*-フェニルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド、*N*-ラウリルマレイミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミドなどのモノマレイミド化合物、*N*-(メタ)アクリロイルフタルイミドなどが挙げられる。

【0026】本発明の感光性樹脂組成物の(B)成分には、上記のラジカル重合性不飽和化合物を含む重合体B1に加えて、以下に示す官能基を持つラジカル重合性不

飽和化合物を共重合させた以下のものも使用できる。即ち、1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物及び1種類以上のエポキシ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合させ、さらに共重合物中のエポキシ基に反応可能な不飽和一塩基酸及び/またはアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合物中のエポキシ基に対して5~100%付加した重合体、または更にその重合体に飽和及び/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体B2である。

【0027】更に、1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物及び1種類以上の不飽和一塩基酸及び/またはアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合させ、さらに共重合物中のカルボキシル基及び/またはアミノ基に反応可能なエポキシ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合物中のカルボキシル基及び/またはアミノ基に対して5~100%付加した重合体、または更にその重合体に飽和及び/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体B3である。

【0028】更に、1種類以上のラジカル重合性不飽和化合物及び1種類以上の水酸基を有するラジカル重合性不飽和化合物及び/またはアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合させ、さらに共重合物中の水酸基及び/またはアミノ基に反応可能なイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和化合物を共重合物中の水酸基及び/またはアミノ基に対して5~100%を付加した重合体、または更にその重合体に飽和及び/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体B4である。

【0029】上記の(B)成分の重合体に使用するラジカル重合性不飽和化合物の共重合体を作製するための共重合反応に使用されるエポキシ基を有するラジカル重合性不飽和化合物としては、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、スチレン-*p*-グリシジルエーテル等のが挙げられ、同じく不飽和一塩基酸としては、エチレン性不飽和二重結合を有する不飽和カルボン酸であるアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、*o*-, *m*-, *p*-ビニル安息香酸、(メタ)アクリル酸の α 位ハロアルキル、アルコキシル、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体などのモノカルボン酸などが挙げられ、また、同じく水酸基を有するラジカル重合性不飽和化合物としては、種々の公知のものを使用することができ、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等のモノ(メタ)アクリレート類が挙げられ、また同じくアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物としては、(メタ)アクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、*N*, *N*-ジエチルアミノエチル(メタ)アク

リルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

【0030】このようにして得られた共重合体の官能基に、更に、不飽和一塩基酸、アミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物、エポキシ基を有するラジカル重合性不飽和化合物、またはイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和化合物を反応させ、ラジカル性不飽和基を導入する。この場合、不飽和一塩基酸、アミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物、およびエポキシ基を有するラジカル重合性不飽和化合物としては、上記のものと同一のものが使用できる。また、イソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和化合物としては、種々の公知のものが使用することができるが、例えば、メタクリロイルイソシアネート、イソシアネートエチルメタクリレート（例えば、商品名カレンズMOI、昭和電工（株）製）等が挙げられる（詳細は特開平11-228688号公報、特開平11-228689号公報を参照）。本発明には、ラジカル重合性不飽和基が1個のものが望ましい。

【0031】また、共重合体にラジカル重合性不飽和基を導入するには、更に以下に示すような公知のものを使用することができる。共重合体のエポキシ基に反応させる不飽和一塩基酸、アミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物としては、上記の化合物に加えてラジカル重合性不飽和結合を2個以上有する化合物も含めることができる。共重合体のカルボキシル基に反応させるエポキシ基を有するラジカル重合性不飽和化合物としては、上記の化合物に加えてラジカル重合性不飽和結合を2個以上有する化合物も含めることができる。共重合体のアミノ基に反応させるエポキシ基を有するラジカル重合性不飽和化合物、イソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和化合物としては、上記の化合物に加えてラジカル重合性不飽和結合を2個以上有する化合物も含めることができる。共重合体の水酸基に反応させるイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和化合物としては、上記の化合物に加えてラジカル重合性不飽和結合を2個以上有する化合物も含めることができる。共重合体のイソシアネートに反応させる水酸基を有するラジカル重合性不飽和化合物、アミノ有するラジカル重合性不飽和化合物としては、上記の化合物に加えてラジカル重合性不飽和結合を2個以上有する化合物も含めることができる。

【0032】上記の共重合体との反応に使用する種々の官能基を持つラジカル重合性不飽和化合物の使用量は、共重合体中に存在する種々の官能基（エポキシ基、カルボキシル基、アミノ基、または水酸基）に対して5～100%付加する割合で使用することが望ましい。5%に満たないと硬化性が十分に発現できない。また、共重合体の夫々の官能基に導入するラジカル重合性不飽和基の量は、5%以上が望ましい。5%に満たないと硬化性が

十分に発現できない。

【0033】上記の（B）成分に使用する重合体または共重合体は市販のものも使用できるが、合成する場合は公知の溶液重合法が適用される。使用する溶剤はラジカル重合に不活性なものであれば特に限定されるものではなく、通常用いられている有機溶剤を使用することができる。例えばその具体例としては、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類等の酢酸エステル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類、トリエチレングリコールジアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル類、1，4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、オクタン、デカン等の炭化水素類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。これらの溶剤は単独または2種以上を併用してもよい。そして溶剤の使用量は感光性樹脂100重量部に対し、30～1000重量部、好ましくは50～800重量部である。この範囲外では分子量の制御が困難となる。

【0034】また、この重合反応で使用するラジカル重合開始剤は、ラジカル重合を開始できるものであれば特に限定されるものではなく、通常用いられている有機過酸化触媒やアゾ化合物を使用することができる。例えばその具体例としては、公知のケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ヒドロパーオキシド、ジアリルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネートに分類されるものであり、またアゾ化合物も有効である。具体例としては、例えばベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1，1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサノ、2，5-ジメチル-2，5-ビス（*t*-

ブチルパーオキシ)ヘキシル-3, 3-イソプロピルヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジクミルヒドロパーオキシド、アセチルパーオキシド、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、イソブチルパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスカルボンアミドなどが使用できる。重合温度に応じて適当な半減期のラジカル開始剤を選択する。ラジカル重合開始剤の使用量は、ラジカル重合性不飽和化合物の合計100重量部に対して0.5~20重量部、好ましくは1~10重量部である。

【0035】重合方法は、モノマー、開始剤を溶剤に溶解し攪拌しながら昇温して重合反応を行なってもよいし、開始剤を添加したモノマーを昇温、攪拌した溶剤中に滴下してもよい。また、溶剤中に開始剤を添加し昇温した中にモノマーを滴下してもよい。反応条件は目標とする分子量に応じて自由に変えることができる。

【0036】共重合体にラジカル重合性不飽和基を導入するための反応は、公知の方法で行なうことができる。共重合反応終了後、夫々の反応触媒存在下、加温して付加反応を行なう。例えば、共重合体のエポキシ基に不飽和一塩基酸を付加する反応、共重合体のカルボキシル基にエポキシ基を有するラジカル重合性不飽和化合物を付加する反応は、触媒存在下、80~130℃程度の温度で攪拌して付加反応を行なう。共重合体のエポキシ基にアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物付加する反応、共重合体のアミノ基にエポキシを有するラジカル重合性不飽和化合物付加する反応、共重合体のイソシアネート基にアミノ基を有するラジカル重合性不飽和化合物付加する反応、共重合体のアミノ基にイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和化合物付加する反応は、60~130℃程度の温度で攪拌して付加反応を行なう。共重合体のイソシアネート基に水酸基を有するラジカル重合性不飽和化合物付加する反応、共重合体の水酸基にイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和化合物付加する反応は、触媒存在下、60~130℃程度の温度で攪拌して付加反応を行なう。

【0037】本発明の感光性樹脂組成物に使用する

(B)成分は、1種以上のラジカル重合性不飽和化合物の重合体およびラジカル重合性不飽和基を導入した共重合体の外に、アルカリ現像性を向上させる目的のために、これらの重合体または共重合体に更に飽和及び/または不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる重合体をも使用することができる。飽和及び/または不飽和多塩基酸無水物(d)としては、前記の硬化性樹脂

XまたはYに使用したものと同一のものが使用できる。飽和及び/または不飽和多塩基酸無水物(d)の重合体または共重合体に対する使用割合は、共重合体の水酸基1当量に対して0.1~1.0モルである。

【0038】本発明の感光性樹脂組成物においては、以上のような(B)成分は、上記のものを単独または2種以上の混合物として使用することができ、その使用量は、組成物中の2~50重量%、好ましくは5~30重量%である。

【0039】本発明の感光性樹脂組成物に使用するエポキシ樹脂(C)としては、例えば1分子中にエポキシ基を1個以上有するものであって、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノールノボラック型エポキシ樹脂、フェノール-クレゾールノボラック共縮合型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂あるいはそれらのハロゲン化エポキシ化合物、トリフェニロールメタン型エポキシ樹脂、アルキル置換トリフェニロールメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂等の多官能フェノールにエピクロルヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂、多官能ヒドロキシナフタレン類にエピクロルヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂、シリコーン変成エポキシ樹脂、ε-カプロラクトン変成エポキシ樹脂、エピクロルヒドリンと一級または二級アミンとの反応によって得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアネート等の複素環式エポキシ樹脂等が挙げられる。これらエポキシ樹脂の1種もしくは2種以上を併用しても良い。

【0040】前記エポキシ樹脂(C)は、密着性、耐熱性、耐メッキ性等のソルダーレジストとしての諸特性を向上させるために、熱硬化成分として組成物中に配合され、プリント配線板等の製造に際して稀アルカリ水溶液で現像した後、加熱により樹脂を硬化させて、カルボキシル基を封止してよりすぐれた配線板への密着性、耐熱性、耐メッキ性等を付与する。

【0041】前記エポキシ樹脂(C)は、単独または2種以上の混合物として用いられ、本発明の組成物に含まれるエポキシ樹脂の量は、組成物中の1~50重量%、好ましくは3~45重量%である。

【0042】前記熱硬化成分としてのエポキシ樹脂

(C)を使用する場合には、密着性、耐薬品、耐熱性等の特性をより一層向上するためにエポキシ硬化剤を併用することが望ましい。このようなエポキシ樹脂硬化剤としては、イミダゾール誘導体、フェノール誘導体、ジシアンジアミド、ジシアンジアミド誘導体、ヒドラジド誘導体、アミン類、酸無水物等が挙げられる。上記硬化剤

は1種類または2種類以上混合して使用する。上記硬化剤の使用量は当該エポキシ樹脂のエポキシ基に対し硬化剤の活性水素量が0.5から1.2当量になる割合が好ましい。

【0043】本発明の感光性樹脂組成物に使用する光重合開始剤(D)の具体例としては、ベンゾイン類、アセトフェノン類、アントラキノン類、チオキサントン類、ベンゾフェノン類等が挙げられ、例えば、ベンゾイン類では、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等の誘導体、アセトフェノン類では、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等の誘導体、アントラキノン類では、2-メチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-*t*-ブチルアントラキノン等の誘導体、チオキサントン類では、チオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン等の誘導体、ベンゾフェノン類では、ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、N,N-ジメチルアミノベンゾフェノン等の誘導体、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等があり、単独あるいは2種類以上を組み合わせて用いることができる。さらに、光重合開始剤(D)は、公知の光増感剤を併用しても良い。具体的には、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアミノ酸安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート等が挙げられる。

【0044】上記の光増感剤(D)は1種類または2種類以上混合して、または更に公知の増感剤を併用して使用する。光重合開始剤(D)の使用割合は、感光性樹脂組成物中の0.2~20重量%、好ましくは1~10重量%である。

【0045】本発明の感光性樹脂組成物には(E)希釈剤として重合性不飽和化合物および/または溶剤を使用する。(E)希釈剤として重合性不飽和化合物および/または溶剤は、活性エネルギー光線に対する硬化性および/または感光性樹脂組成物をレジストインキとして使用する場合の塗工性を向上させる目的で使用するものである。

【0046】このような重合性不飽和化合物としては、活性エネルギー光線硬化性のあるモノマー類が好ましく、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、N-ピロリドン、N-アクリロイルモルフォリン、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレート、メラミンアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、

フェノキシプロピルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリジプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、グリセリンジアクリレート、イソボロニルアクリレート、ジシクロペンテニツオキシエチルアクリレートおよびこれらに対応する各種メタクリレートが挙げられる。これら重合性不飽和化合物(E)の1種もしくは2種以上を併用しても良い。

【0047】一方溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、エチルカルビトールアセテート等が挙げられる。これらの溶剤は1種もしくは2種以上を併用しても良い。

【0048】希釈剤(E)として使用する重合性不飽和化合物または溶剤は、単独または2種類以上の混合物として用いられる。そして、重合性不飽和化合物および/または溶剤の使用量は、前記感光性樹脂X及び/またはYの総和100重量部に対して、10~200重量部、好ましくは20~150重量部である。中でも重合性不飽和化合物は活性エネルギー光線に対する樹脂の硬化性の付与にも寄与するものであり、その使用量が、10重量部未満では光感度が低くなりすぎ、一方200重量部を超えると感光性樹脂組成物をレジストインキとして使用する場合に粘度が低くなりすぎ、硬化塗膜としての特性が不十分になる。従って、上記のような量の重合性不飽和化合物に溶剤を加えて液状組成物として、例えば良好な塗工性と硬化塗膜特性が得られるように調製する。

【0049】この他、本発明の感光性樹脂相生物を液状レジストインキとして使用する場合には、さらに必要に応じて、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレー、タルク等の無機充填剤、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、酸化チタン、カーボンブラック等の着色顔料、消泡剤、レベリング剤等の各種添加剤の他、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ピロガノール、ヒドロキノンモノメチルエーテル、*t*-ブチルカテコール、フェノチアジン等の重合防止剤を使用しても良い。

【0050】本発明の感光性樹脂組成物は、前記の各配合成分を、好ましくは前記の割合で配合し、3本のロールミル等で均一に混合することにより得られる。また、本発明の感光性樹脂組成物は液状の組成物であり、例えば、次のようにして硬化することによって、硬化物が得られる。即ち、プリント配線板にスクリーン印刷法、スプレー法、ロールコーター法、静電塗装法、カーテンコ

ート法などの方法によって10~160 μ mの膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を60~110℃で乾燥させ、次いでネガフィルムをこの塗膜に直接接触させ（または接触しない状態で塗膜の上に置き）、次いで紫外線を照射して組成物を露光させ、未露光部分を希アルカリ水溶液で溶解除去して現像した後、更に諸物性の向上のために紫外線の照射および／または加熱（例えば、100~200℃で、0.5~1.0時間）によって十分な硬化を行ない硬化塗膜が得られる。

【0051】

【実施例】以下、実施例、比較例により本発明の内容を詳細にするが、各例中の「部」及び「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。また、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0052】合成例1（硬化性樹脂Xの合成例）

クレゾール型フェノール樹脂〔ショウノールCRG-951、昭和高分子（株）社製、水酸基当量118、軟化点96℃〕118部（1.0当量）、カルビトールアセテート102.7部を仕込み、95℃に加熱し、上記混合物が均一に溶解したことを確認後、グリシジルメタクリレート99.4部（0.7モル）、メチルヒドロキノン0.03部、トリエチルアミン0.68部を仕込み、120℃に加熱し約2時間反応させ、GPC測定により予め作成した検量線を用いて反応率を求めたところグリシジルメタクリレートの反応率は100モル%であった。次に、グリシドール22.2部（0.3モル）を反応系内に投入し、引き続き120℃で2時間反応を続けたところグリシドールの反応率は98モル%で反応を終了し、反応物Iを得た。続いてこれに、テトラヒドロ無水フタル酸45.6部（0.3モル）を仕込み、100℃で約3時間反応させIRにて酸無水物の吸収の消失を確認し、固形分酸価59mg KOH/g、固形分濃度73.5%の硬化性樹脂Xを得た。

【0053】合成例2（硬化性樹脂Yの合成例）

クレゾール型フェノール樹脂〔ショウノールCRG-951、昭和高分子（株）社製、水酸基当量118、軟化点96℃〕118部（1.0当量）、カルビトールアセテート121.7部を仕込み、95℃に加熱し、上記混合物が均一に溶解したことを確認後、グリシジルメタクリレート71部（0.5モル）、メチルヒドロキノン0.02部、トリエチルアミン0.68部を仕込み、120℃に加熱し約2時間反応させ、GPC測定により予め作成した検量線を用いて反応率を求めたところグリシジルメタクリレートの反応率は100モル%であった。次に、グリシドール37部（0.5モル）を反応系内に投入し、引き続き120℃で2時間反応を続けたところグリシドールの反応率は98モル%で反応を終了し、反応物Iを得た。続いてこれに、テトラヒドロ無水フタル酸91.2部（0.6モル）を仕込み、100℃で約3時間反応させ、IRにて酸無水物の吸収消失を確認し

て、反応物IIを得た。この反応物IIに、グリシジルメタクリレート21.3部（0.15モル）、デナコールE X-145（ナガセ化成（株）製、エポキシ当量：416）62.4g（0.15モル）、メチルヒドロキノン0.025部を反応系内に投入し、引き続き120℃で反応を続けたところグリシジルメタクリレートの反応率は98モル%で反応を終了した。固形分酸価42mg KOH/g、固形分濃度76.7%の硬化性樹脂Yを得た。

【0054】合成例3（（B）成分の重合体の合成例）

攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計、ガス導入管を備えたフラスコにキシレン89.7部を取り、窒素置換しながら攪拌し還流させた。次にスチレン52.0部（0.5モル）、*n*-ブチルメタクリレート28.4部（0.2モル）2-ヒドロキシエチルメタクリレート39.0部（0.3モル）からなるモノマー混合物にアゾビスイソブチロニトリル2.7部を添加したものを滴下ロートから還流を続けた状態のフラスコ内に2時間で滴下し、更に4時間攪拌し続けエージングを行なった。次に、テトラヒドロ無水フタル酸15.2部（0.1モル）を仕込み反応させ、固形分酸価42mg KOH/g、固形分濃度60%の重合体B1を得た。

【0055】合成例4（（B）成分の重合体の合成例）

攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計、ガス導入管を備えたフラスコにカルビトールアセテート111.7部を取り、窒素置換しながら攪拌し還流させた。次にスチレン62.4部（0.6モル）、グリシジルメタクリレート28.4部（0.2モル）、2-エチルヘキシルメタクリレート39.6部（0.2モル）からなるモノマー混合物にアゾビスイソブチロニトリル2.6部を添加したものを滴下ロートから還流を続けた状態のフラスコ内に2時間で滴下し、更に4時間攪拌し続けエージングを行なった。次に、フラスコ内を空気置換に替え、アクリル酸14.4部（0.2モル）にトリフェニルホスフィン0.7部、ヒドロキノン0.14部を添加したものを、上記エージングした中に投入し、還流しながら反応させ、固形分酸価=0.6の反応物を得た。これに、テトラヒドロ無水フタル酸22.8部（0.15モル）を仕込み反応させ、固形分酸価50mg KOH/g、固形分濃度60%の重合体B2を得た。

【0056】合成例5（（B）成分の重合体の合成例）

攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計、ガス導入管を備えたフラスコにカルビトールアセテート88.9部を取り、窒素置換しながら攪拌し還流させた。次にスチレン62.4部（0.6モル）、2-エチルヘキシルメタクリレート39.6部（0.2モル）、メタクリル酸17.2部（0.2モル）からなるモノマー混合物にアゾビスイソブチロニトリル2.4部を添加したものを滴下ロートから還流を続けた状態のフラスコ内に2時間で滴下し、更に4時間攪拌し続けエージングを行なっ

た。次に、フラスコ内を空気置換に替え、グリシジルメタクリレート14.2部(0.1モル)にトリフェニルホスフィン0.7部、ヒドロキノン0.13部を添加したものを、上記エージングした中に投入し、還流しながら反応させ、固形分酸価42mg KOH/g、固形分濃度60%の重合体B3を得た。

【0057】合成例6((B) 成分の重合体の合成例)
攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計、ガス導入管を備えたフラスコにカルビトールアセテート98.2部を取り、窒素置換しながら攪拌し還流させた。次にスチレン52.0部(0.5モル)、*n*-ブチルメタクリレート25.6部(0.2モル)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート39.0部(0.3モル)からなるモノマー混合物にアゾビスイソブチロニトリル2.9部を添加したものを滴下ロートから還流を続けた状態のフラスコ内に2時間で滴下し、更に4時間攪拌し続けエージングを行なった。次に、フラスコ内を空気置換に替え、イソシアネートエチルメタクリレート15.5部(0.1モル)に、ジブチル錫ラウレート0.26部、ヒドロキノン0.13部を添加したものを、上記エージングした中に投入し、還流しながら反応させた。これに、テトラヒドロ無水フタル酸15.2部(0.1モル)を仕込み反応させ、固形分酸価38mg KOH/g、固形分濃度60%の重合体B4を得た。

【0058】合成例7((B) 成分の重合体の合成例)
攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計、ガス導入管を備えたフラスコにカルビトールアセテート89.1部を取り、窒素置換しながら攪拌し還流させた。次にスチレン62.4部(0.6モル)、*n*-ブチルメタクリレート28.4部(0.2モル)、グリシジルメタクリレート28.4部(0.2モル)からなるモノマー混合物にアゾビスイソブチロニトリル2.6部を添加したものを滴下ロートから還流を続けた状態のフラスコ内に2時間で滴下し、更に4時間攪拌し続けエージングを行なった。次に、フラスコ内を空気置換に替え、アクリル酸14.4部(0.2モル)にトリフェニルホスフィ

ン0.7部、ヒドロキノン0.13部を添加したものを、上記エージングした中に投入し、還流しながら反応させ、固形分酸価=0.6mg KOH/g、固形分濃度60%の重合体B2を得た。

【0059】比較合成例1(公知の硬化性樹脂Zの合成例)

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂〔エポトートYDCN-704、東都化成(株)社製、エポキシ当量210、軟化点90℃〕210部、アクリル酸72部(1モル)、メチルヒドロキノン0.28部、カルビトールアセテート232.6部を仕込み、95℃に加熱し、上記混合物が均一に溶解したことを確認後、トリフェニルホスフィン1.4部を仕込み、100℃に加熱し、約30時間反応させ、酸価0.5mg KOH/gの反応物を得た。これに、テトラヒドロ無水フタル酸66.9部(0.44モル)を仕込み、90℃に加熱し約6時間反応させ、固形分酸価70mg KOH/g、固形分濃度60%の感光性樹脂Zを得た。

【0060】実施例1~5および比較例1~2:前記の合成例1~5および比較合成例1より得られた感光性樹脂及び(B)成分の各重合体を用い、表1に示す配合比率に従って、3本ロールミルにて混練し本発明の実施例及び比較例の感光性樹脂組成物を調製した。次いでこれらの感光性樹脂組成物を予め脱脂を行なったプリント回路基板に、乾燥膜厚で30から40μになるようにスクリーン印刷法により塗布し、80℃で20分間予備乾燥後、室温まで冷却し乾燥塗膜を得た。この塗膜にレジストパターンを有するネガフィルムを密着させ、紫外線露光装置を用いて、350mJ/cm²露光し、ネガフィルムをはずした後、1%炭酸ナトリウム水溶液を用い、スプレー圧2.0kgf/cm²で60秒間現像し、未露光部分を溶解除去した。その後、熱風乾燥機を用い、150℃で30分間加熱硬化を行い、レジストパターンを有する硬化物被膜を調製した。

【0061】

【表1】

表1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
硬化性樹脂	硬化性樹脂X	85	85			45		
	硬化性樹脂Y			85	85	40		
	硬化性樹脂Z						100	85
(B)成分の重合体	合成例3のB1	15						
	合成例4のB2		15					15
	合成例5のB3			15				
	合成例6のB4				15			
	合成例7のB2					15		
エポキシ樹脂	TEPICS* ¹	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
光重合開始剤	IGC907* ²	6	6	6	6	6	6	6
	DET-X-S* ³	1	1	1	1	1	1	1
希釈剤	TMP-A* ⁴	10	10	10	10	10	10	10
	カルビトールアセテート	10	10	10	10	10	10	10
その他	#300* ⁵	2	2	2	2	2	2	2
	粉末シリカ	20	20	20	20	20	20	20
	硫酸バリウム	25	25	25	25	25	25	25
	ジシアンジアミド	2	2	2	2	2	2	2
	フタロシアニングリーン	1	1	1	1	1	1	1

【0062】*1: 1, 3, 5-トリグリシジルイソシアヌレート【日産化学(株)製】

*2: イルガキュア907、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1【チバ・ガイギー社製】

*3: カヤキュアDET-X-S、2, 4-ジエチルチオキサントン【日本化薬(株)製】

*4: ライトアクリレートTMP-A、トリメチロールプロパントリアクリレート【共栄社化学(株)製】

*5: アエロジル300、【日本アエロジル(株)製】

【0063】上記のようにして得た硬化被膜を有する本発明品及び比較品の各試験片を用いて、以下に示す試験方法に従って、下記に示す現像性、半田耐熱性、密着性、無電解金メッキ耐性、耐PCT性、可撓性試験を行い、塗膜の性能評価を行なった。これらの試験の評価結果を表2及び表3に示す。但し、現像性は80℃予備乾燥時間を20分以外に種々変えた塗膜を供試体として評価した。

【0064】1) 現像性

予備乾燥時間を20分、40分、60分、80分、100分とした各乾燥塗膜について、1%炭酸ナトリウム水溶液を用い、スプレー圧2.0kgf/cm²で60秒間現像を行い、現像後の塗膜の有無を観察し、以下の基準で評価した。

○: 現像時に完全に塗膜が除去され、完全に現像できたもの。

×: 現像時に少しでも除去されない塗膜が残り、現像が不完全なもの。

【0065】2) 密着性

JIS D 0202の試験方法に従って、各試験片の硬

化膜に基盤目状にクロスカットを入れ、次いでセロハンテープによるピーリングテストを行ない、テスト後の剥れの状態を目視判定した。評価は、以下の基準で行った。

○: 全く剥がれの無いもの。

△: クロスカット部が少し剥がれたもの。

×: 塗膜に剥がれがあるもの。

【0066】3) 半田耐熱性

JIS C 6481の試験方法に従って、各試験片を260℃の半田浴に10秒間、3回浸漬を行ない、取り出した後、外観の変化を観察した。評価は、以下の基準で行った。

○: 硬化膜の外観変化なしのもの。

△: 硬化膜に変色が認められたもの。

×: 硬化膜の浮き、剥れ、半田潜りありのもの。

【0067】4) 無電解金メッキ耐性

試験片の前処理として、各試験片に付いて、30℃の酸性脱脂液に浸漬→浸漬水洗→ソフトエッチング処理→浸漬水洗→触媒の付与(30℃のニッケルメッキ触媒液に7分間浸漬)→浸漬水洗工程を行なった。次に無電解ニッケルメッキ工程として、各試験片をニッケルメッキ液(85℃、PH=4.6)に20分間浸漬→1分間酸浸漬(室温で10vol%硫酸水溶液)→浸漬水洗を行ない、最後に無電解金メッキ工程として各試験片を金メッキ液(95℃、PH=6、シアン化金カリウム3vol%水溶液)に10分間浸漬→浸漬水洗→60℃の温水で浸漬湯洗→十分に水洗後→水を良く切る→乾燥の工程で無電解金メッキを行ない、それらの試験片について外観の変化及びセロハンテープを用いたピーリング試験を行ない塗膜を観察した。評価は、以下の基準で行った。

○：外観変化もなく、レジストの剥離も全くないもの。
 △：外観の変化はないが、レジストの剥離がわずかに見られるもの。

×：レジストの浮きやメッキ潜りが見られ、ピーリング試験でレジストの剥がれが大きいもの。

【0068】5) PCT試験

各試験片を121℃、2atm、飽和蒸気雰囲気下で100時間放置した後の塗膜の外観を目視で判断した。評価は、以下の基準で行った。

○：塗膜にふくれ、剥れがないもの。

×：ふくれ、剥れのあるもの。

【0069】6) 可撓性試験

JIS K5400に準じて、JIS B7729A法に規定するエリクセン試験機を用いて、前記の各感光性樹脂組成物をボンデ鋼板上に塗布→乾燥→露光→現像→加

熱して試験片を調製した。得られた各試験片について、その裏面から剛球を押し出して、試験片を変形させた時に塗膜の割れおよび剥れを生じるまでの押し出し距離を測定した。評価は、以下の基準で行った。

◎：剛球を押し出した距離が6mm以上で、塗膜の割れおよび剥れが生じなかったもの。

○：剛球を押し出した距離が4mm以上6mm未満までで、塗膜の割れおよび剥れが生じなかったもの。

△：剛球を押し出した距離が2mm以上4mm未満までで、塗膜の割れおよび剥れが生じなかったもの。

×：剛球を押し出した距離が2mm未満で、塗膜の割れおよび剥れが生じたもの。

【0070】

【表2】

表2. 現像性試験結果

80℃乾燥時間 (分)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
20	○	○	○	○	○	○	○
40	○	○	○	○	○	○	○
60	○	○	○	○	○	×	×
80	○	○	○	○	○	×	×
100	○	○	○	○	○	×	×
140	×	×	○	○	○	×	×

【0071】

【表3】

表3. 各種評価結果

試験項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
密着性	○	○	○	○	○	○	○
半田耐熱性	○	○	○	○	○	○	○
無電解金メッキ 耐性	○	○	○	○	○	×	×
耐PCT性	○	○	○	○	○	×	×
可撓性	◎	◎	◎	◎	◎	×	△

【0072】表2及び表3の評価結果から明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物は、従来公知のエポキシ系の感光性樹脂組成物に比べて、アルカリ現像性に優れ、その硬化物は密着性、半田耐熱性、無電解金メッキ耐性、耐PCT性、可撓性に優れている。

【0073】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ現像性に優れ、且つ硬化後の塗膜は、密着性、半田耐熱性、無電解金メッキ耐性、耐PCT性、可撓性に優れ、プリント配線基板用のソルダーレジストインクとして好適に用いられる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA10 AA14 AA20 AB15 AC01
AD01 BC13 BC42 BC72 BC83
BC86 BC87 BJ10 CB30 CC17
FA17
4J036 AA01 AA05 AB07 AC02 AC03
AD01 AD08 AF01 AF06 AF08
AF13 AH04 AH15 CD11 CD16
DA01 DA02 DA04 DA06 DB01
DC05 DC16 FA11 FB01 FB03
FB08 HA02 JA08 JA09 JA10
5E314 AA27 AA31 AA32 CC07 DD07
FF06 GG08 GG10 GG14
5E346 AA12 CC09 CC13 DD03 HH18